

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 904**

51 Int. Cl.:

**C07C 17/087** (2006.01)

**C07C 17/25** (2006.01)

**C07C 17/383** (2006.01)

**C07C 19/10** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2009 E 09160188 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2119692**

54 Título: **Proceso para separar fluoruro de hidrógeno de materiales de alimentación orgánicos**

30 Prioridad:

**15.05.2008 US 53518 P**

**12.05.2009 US 464666**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.11.2013**

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)**

**101 COLUMBIA ROAD**

**MORRISTOWN, NJ 07962, US**

72 Inventor/es:

**MERKEL, DANIEL C.;**

**POKROVSKI, KONSTANTIN A. y**

**TUNG, HSUEH SUNG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 428 904 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Proceso para separar fluoruro de hidrógeno de materiales de alimentación orgánicos.

**ANTECEDENTES**

## 1. Campo de la Invención

- 5 Esta invención se refiere a un proceso para separar componentes de una mezcla semejante a azeótropo. Más particularmente, esta invención se refiere a un proceso para separar fluoruro de hidrógeno de una mezcla semejante a azeótropo que comprende fluoruro de hidrógeno y al menos un hidrofluorocarbono.

## 2. Descripción de la técnica anterior

- 10 Ciertas hidrofluoroolefinas, tales como 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO-1324yf), son útiles en una diversidad de aplicaciones. Por ejemplo, HFO-1324yf puede utilizarse como refrigerante, disolvente, agente de soplado, y análogos. Las hidrofluoroolefinas tienen un Potencial de Calentamiento Global (GWP) relativamente bajo y potencial de agotamiento del ozono pequeño o nulo. Por consiguiente, estos compuestos son respetuosos con el medio ambiente.

- 15 HFO-1324yf puede fabricarse a partir de 1,1,2,3-tetracloropropeno o 1,1,1,2,3-pentacloropropeno utilizando un proceso de etapas múltiples, tal como el descrito en la Publicación U.S. No. 2007/0197842. Una parte de este proceso implica someter a deshidrocloración 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropeno (HCFC-244bb) para formar el HFO-1324yf deseado. El HCFC-244bb, a su vez, puede obtenerse por reacción de 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) con un exceso estequiométrico de fluoruro de hidrógeno (HF). El exceso de HF en la mezcla de reacción optimiza la conversión de HCFO-1233xf y la selectividad del producto HCFC-244bb deseado. Sin embargo, debido a este exceso de HF y limitaciones en la eficiencia de la reacción, el producto de reacción resultante contiene típicamente HCFO-1233xf sin reaccionar, así como una cantidad importante de HF sin reaccionar. Preferiblemente, el HF sin reaccionar se recupera del producto de reacción y se recicla para aumentar la eficiencia económica del proceso. WO 2008/024508 se refiere a un proceso para separar una fluorolefina, particularmente HFC-1225ye, HFC-1234za, HFC-1234yf o HFC-1243zf, a partir de una mezcla que comprende HF y una fluorolefina, que  
25 comprende una destilación azeotrópica tanto con un separador como sin él..

**SUMARIO DE LA INVENCION**

Esta invención está dirigida a un proceso para separar HF a partir de una mezcla de HF, HCFO-1233xf, y HCFC-244bb.

- 30 Como se ha indicado arriba, la reacción de HCFO-1233xf con un exceso de HF da lugar a un producto de reacción que comprende HCFC-244bb, HF sin reaccionar, y HCFO-1233xf sin reaccionar. Los inventores han encontrado que la presencia de HF es perjudicial para un proceso de reacción en el cual HCFC-244bb se somete a deshidrocloración para formar HFO-1324yf. Así pues, para ser útil como material de partida en la síntesis de HFO-1324yf, un material de alimentación de HCFC-244bb está preferiblemente exento de HF, es decir, un material de alimentación que comprende no más de 1 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno.

- 35 Sin embargo, la separación de HF de este producto bruto de reacción es difícil por técnicas de destilación estándar, debido a que HF forma una composición binaria semejante a un azeótropo individualmente tanto con HCFC-244bb como con HCFO-1233xf, y forma también una composición ternaria semejante a un azeótropo con HCFC-244bb y HCFO-1233xf. El reciclaje simple de la fracción entera semejante a azeótropo por la reacción de síntesis de HCFC-244bb es antieconómico debido a que implicaría el reprocesamiento de grandes cantidades del producto deseado.  
40 Este reprocesamiento requeriría capacidad adicional de reactor y utilización de más energía, aumentando con ello los costes de capital y de operación.

- Los inventores han descubierto un método para separar HF de una mezcla de HF, HCFO-1233xf, y HCFC-244bb que implica una o más destilaciones y al menos una separación de fases, cuya integración consigue inesperadamente una corriente de HF que contiene una cantidad muy pequeña de compuestos orgánicos y una  
45 corriente de HCFC-244bb/HCFO-1233xf que contiene muy poco HF.

- Más particularmente, las composiciones binarias y ternarias semejantes a azeótropos formadas entre HF y HCFC-244bb y/o HCFO-1233xf tienen un punto de ebullición menor que cualquiera de los componentes individualmente y, como tales, estas composiciones semejantes a azeótropos pueden separarse al menos parcialmente de mezclas no azeotrópicas de estos compuestos. Adicionalmente, los inventores han encontrado que estas composiciones semejantes a azeótropos son heterogéneas para ciertas concentraciones de fluoruro de hidrógeno y a ciertas temperaturas (v.g., -30°C a +10°C). De acuerdo con ello, al menos una porción de los componentes de las composiciones semejantes a azeótropos pueden separarse de la composición semejante a azeótropos en un recipiente de separación de fases por reducción de la temperatura de la composición semejante a azeótropo.

- Por esta razón, un aspecto de la presente invención proporciona un proceso para purificar un material de alimentación orgánico que comprende (a) destilar un material de alimentación orgánico sin tratar que comprende fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para producir una primera corriente de destilado que comprende una composición semejante a azeótropo de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y fluoruro de hidrógeno, y una primera corriente de colas rica en fluoruro de hidrógeno; (b) enfriar dicha primera corriente de destilado para producir una composición intermedia que comprende una capa orgánica rica en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y una capa ácida rica en fluoruro de hidrógeno, en donde dicho enfriamiento produce una primera corriente de destilado que tiene una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $+10^{\circ}\text{C}$ ; y, opcionalmente pero de modo preferible, (c) destilar dicha capa orgánica para producir una segunda corriente de destilado que comprende una composición semejante a azeótropo de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y fluoruro de hidrógeno, y una segunda corriente de colas que comprende un material de alimentación orgánico purificado esencialmente exento de fluoruro de hidrógeno, es decir, que el material de alimentación orgánico purificado contiene no más de 1 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno.
- En ciertas realizaciones, el material de alimentación orgánico sin tratar se produce por reacción de una primera corriente de alimentación que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con una segunda corriente de alimentación que comprende fluoruro de hidrógeno, y opcionalmente con una o más corrientes de reciclaje que comprenden fluoruro de hidrógeno, para producir una corriente de producto bruto que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, fluoruro de hidrógeno, y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; y la primera corriente de destilado se enfría a una temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  a  $+10^{\circ}\text{C}$ ; y, de manera opcional pero preferiblemente, destilar dicha capa orgánica para producir una segunda corriente de destilado que comprende una composición semejante a azeótropo de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y fluoruro de hidrógeno, y una segunda corriente de colas que comprende una composición orgánica rica en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y está esencialmente exenta de fluoruro de hidrógeno.
- En realizaciones preferidas, la segunda corriente de colas comprende al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de la masa combinada de dicho 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la corriente de producto bruto.
- En otras realizaciones preferidas, el proceso para producir el material de alimentación orgánico sin tratar comprende adicionalmente los pasos de hervir de nuevo dicha primera corriente de colas para producir una primera corriente de reciclaje que comprende al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, en donde dicha primera corriente de reciclaje se combina con dicha segunda corriente de alimentación antes del paso (a) y/o se introduce en el paso (a) como dicha(s) una o más corrientes de reciclaje; combinar dicha capa de ácido con dicha segunda corriente de alimentación antes del paso (a) y/o introducir dicha capa de ácido en el paso (a) como dicha(s) una o más corrientes de reciclaje, en donde dicha capa de ácido comprende al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno; y combinar dicha segunda corriente de destilado con dicha segunda corriente de alimentación antes del paso (a) y/o introducir dicha capa de ácido en el paso (a) como dicha(s) una o más corrientes de reciclaje.
- En otras realizaciones preferidas, el proceso comprende adicionalmente la deshidrocloración de al menos una porción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y dicha composición orgánica para producir un producto final que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo de proceso que muestra una realización preferida de la invención; y la FIGURA 2 es una representación gráfica de datos del Ejemplo 2 que muestra la concentración de HF en la fase orgánica del recipiente de separación de fases en función de la temperatura.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS DE LA INVENCION

Haciendo referencia a la Figura 1, se muestra un diagrama de flujo de proceso de acuerdo con una realización preferida de la invención en donde HF se separa de una corriente 1 de proceso bruta que comprende HF, HCFC-244bb, y HCFO-1233xf para producir una corriente orgánica purificada 32 sustancialmente exenta de HF. La corriente de producto 1 contiene 60-70 por ciento en peso de HF y el resto de materia orgánica (fundamentalmente HCFC-244bb y HCFO-1233xf). Preferiblemente, esta corriente comprende el producto de una reacción que implica la fluoración de HCFO-1233xf con exceso de HF para producir HCFC-244bb. Al menos una porción del HCFC-244bb, HCFO-1233xf y HF en la corriente de producto 1 se encuentran en forma de una o más mezclas semejantes a azeótropos, es decir mezclas semejantes a azeótropos constituidas esencialmente por HF y HCFC-244bb, mezclas semejantes a azeótropos constituidas esencialmente por HF y HCFO-1233xf, y/o mezclas semejantes a azeótropos constituidas esencialmente por HF, HCFC-244bb, y HCFO-1233xf.

Como se utiliza en esta memoria, el término "semejante a azeótropo" se refiere a composiciones que son estrictamente azeotrópicas o que se comportan en líneas generales como mezclas azeotrópicas. Una mezcla azeotrópica es un sistema de dos o más componentes en el cual la composición del líquido y la composición del

vapor son iguales a la presión y temperatura indicadas. En la práctica, esto significa que los componentes de una mixtura azeotrópica tiene un punto de ebullición constante o punto de ebullición esencialmente constante y por lo general no pueden separarse termodinámicamente durante un cambio de fase. La composición del vapor formado por ebullición o evaporación de una mixtura azeotrópica es idéntica, o sustancialmente idéntica, a la composición del líquido original. Así pues, la concentración de componentes en las fases líquida y vapor de las composiciones semejantes a azeótropos cambian sólo mínimamente, en todo caso, a medida que hierve la composición o se evapora de cualquier otro modo. En contraste, la ebullición o evaporación de las mixturas no azeotrópicas cambia las concentraciones de los componentes en la fase líquida en un grado significativo.

Como se utiliza en esta memoria, el término "constituido esencialmente por", con respecto a los componentes de una composición semejante a azeótropo, significa que la composición contiene los componentes indicados en una ratio semejante a un azeótropo, y puede contener componentes adicionales con la condición de que los componentes adicionales no formen nuevos sistemas semejantes a azeótropos. Por ejemplo, mixturas semejantes a azeótropos constituidas esencialmente por dos compuestos son aquellas que forman azeótropos binarios, que pueden incluir opcionalmente uno o más componentes adicionales, con la condición de que los componentes adicionales no hacen la mixtura no azeotrópica y no forman un azeótropo con uno cualquiera o ambos compuestos.

Como se utiliza en esta memoria, el término "esencialmente exento de fluoruro de hidrógeno" con respecto a una composición significa que la composición comprende no más de 1 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno.

De acuerdo con una realización preferida, la corriente de proceso 1 bruta se destila en una columna de destilación convencional 100 para producir una corriente de destilado 10 y una corriente de colas 11. Dado que las composiciones semejantes a azeótropos HF/HCFO-1233xf, HF/HCFC-244bb, y HF/HCFO-1233xf/HCFC-244bb tienen un punto de ebullición menor que una mayor parte de los compuestos puros y dado que HF está presente en exceso sobre las cantidades azeotrópicas, el material destilado 10 retirado de la cabeza de la columna es rico en componentes orgánicos, v.g., 20 a 30 por ciento en peso de HF y de 70 a 80 por ciento en peso de componentes orgánicos. HF prácticamente puro (v.g., > 99 por ciento en peso) se retira del re-hervidor 110 como una corriente de colas 12, que se recicla de nuevo preferiblemente al reactor de HCFC-244bb (no representado).

La corriente de destilado 10 procedente de la primera columna de destilación 100 se alimenta a un recipiente de separación de fases 200. Preferiblemente, la corriente de destilado se enfría a una temperatura de +10°C a -30°C, más preferiblemente a una temperatura de -10°C a -30°C, sea antes de la entrada o dentro del recipiente de separación de fases 200. Aprovechando la ventaja de la propiedad heterogénea de la composición semejante a un azeótropo, la mixtura se puede separar fácilmente en 2 capas distintas, una capa superior 22 rica en HF (capa ácida) y una capa de fondo 23 rica en componente orgánico (capa orgánica). Se ha encontrado que el enfriamiento de la mixtura mejora la separación de fases.

La capa ácida 22, que es rica en HF, contiene también 10 a 20 por ciento en peso de componentes orgánicos. Esta capa se puede separar de la capa orgánica y reciclarse de nuevo, 20, al reactor de HCFC-244bb (no representado).

La capa orgánica 23 contiene por lo general menos de aproximadamente 3 por ciento en peso de HF. Esta capa puede separarse de la capa ácida como una corriente de alimentación 21 a una segunda columna de destilación 300. En este punto, las composiciones semejantes a azeótropos 1233xf/244bb/HF se retiran del extremo superior de la columna como material destilado 30. Un producto orgánico prácticamente puro 1233xf/244bb (al menos 99 por ciento en peso) 32 se retira del fondo del rehervidor 310 y, opcionalmente, se lleva adelante para un proceso de síntesis de HFO-1234yf subsiguiente. En conjunto, existe prácticamente una recuperación de 100 por ciento de HF para reciclo nuevamente al reactor de HCFC-244bb.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1:

Este ejemplo demuestra la eficacia de la primera operación de destilación de acuerdo con la presente invención.

Aproximadamente 45 kg (100 lb) de efluente del reactor de una reacción en fase vapor de 1233xf+HF→244bb se cargaron en una columna de destilación. La columna de destilación estaba constituida por un rehervidor de 10 galones (37,9 litros), una columna Propack de 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro interior por 8 pies (2,44 m), y un condensador tubular. La columna tenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión, y presión diferencial. La composición del material era aproximadamente 70 por ciento en peso de HF y 30 por ciento en peso de materia orgánica (mixtura de principalmente HCFO-1233xf y HCFC-244bb). Se realizó una destilación a una presión de aproximadamente 690 kPa manométricos (100 psig) para recuperar la fase orgánica. Se recogieron en total 17 kg (38 lb) de destilado que incluía aproximadamente 20-30 por ciento en peso de HF. El resto era materia orgánica que tenía un análisis medio por GC de 55 por ciento HCFO-1233xf y 45 por ciento de HCFC-244bb. Las colas del rehervidor se trasegaron a una probeta graduada separada y se recuperaron 28 kg (62 lb) constituidos principalmente por HF.

### Ejemplo 2:

Este ejemplo demuestra la eficacia de separación de la operación de separación de fases líquido-líquido de acuerdo con la presente invención.

La alimentación al separador de fases es una mezcla de HF, HCFO-1233xf, y HCFC-244bb. La separación de las capas orgánica y de HF se testó en el intervalo de temperatura de +10°C a -30°C. La concentración máxima de HF en la capa orgánica se detectó a +10°C (2,23 ± 0,30 por ciento en peso), y la concentración mínima de HF en la capa orgánica se detectó a -30°C (0,76 ± 0,09 por ciento en peso). La concentración de HF en la capa de HF era aproximadamente 90 ± 5 por ciento en peso. El análisis GC de las capas orgánica y de HF indicó que no existe diferencia alguna en la composición de la materia orgánica entre la capa orgánica y la de HF.

La separación de fases de la mezcla que contenía HCFC-244bb, HCFO-1233xf, y HF se realizó en el intervalo de temperatura de -30°C a +10°C. Para el estudio se utilizó una probeta graduada simple SS de 500 ml. La temperatura de la probeta graduada se controló con etanol que circulaba a través del serpentín envuelto alrededor de la probeta graduada. Se fijó un termopar a la pared exterior de la probeta graduada (entre el serpentín de refrigeración y la pared de la probeta graduada) y se posicionó en el centro de la probeta graduada para medir la temperatura. La probeta graduada estaba equipada también con válvulas de toma de muestras en el fondo y en el extremo superior de la probeta graduada. Se cargaron en la probeta graduada 98,7 g de HF anhidro y 233 g de una mezcla de 93,0% de área de 244bb por GC/5,0% de área de 1233xf por GC. La relación en peso HF:materia orgánica era aproximadamente 29,8:70,2. La probeta graduada se protegió con una atmósfera de nitrógeno a 82 kPa manométricos (12 psig) a -30°C para permitir el muestreo. Se tomaron muestras del fondo de la probeta graduada en bolsas de muestras de gas Tedlar que contenían 5 gramos de agua destilada para el propósito de absorber el HF. La primera muestra se tomó dos horas después que la probeta graduada alcanzara la temperatura deseada. Después de esto, se mezcló el contenido de la probeta graduada y se tomó una segunda muestra cinco minutos después de la mezcla. La concentración de HF se determinó por titulación con KOH 0,1 N de la fase acuosa de las bolsas de muestra. Las concentraciones de HF en las muestras del fondo (fase orgánica) tomadas después de equilibración del contenido del separador de fases durante 2 horas a la temperatura dada se presentan en la Tabla 1. La concentración de HF en las muestras de la fase del fondo (fase orgánica) tomadas 5 minutos después de la mezcla de los contenidos de la probeta graduada, a la temperatura dada se presentan en la Tabla 2.

La concentración de HF en la capa de HF se realizó después que la capa orgánica se retiró del sistema. La titulación con KOH demostró que la concentración de HF en la capa ácida era 90 ± 5%. La distribución de componentes orgánicos en la capa de HF era la misma que en la capa orgánica.

Tabla 1

Temperatura (°C)	Concentración de HF en la fase de fondo (orgánica) (% peso)	Desviación estándar
-30	0.76	0.09
-20	0.89	0.13
-10	1.25	0.11
0	1.63	0.15
10	2.23	0.30

Tabla 2

Temperatura (°C)	Concentración de HF en la fase de fondo (orgánica) (% peso)	Desviación estándar
-30	0,84	0,08
-20	1,05	0,26
-10	1,37	0,07
0	1,71	0,22
10	2,61	0,35

Ejemplo 3:

Este ejemplo demuestra la eficacia de separación de la segunda operación de destilación de acuerdo con la presente invención.

La alimentación a la columna de destilación era una mezcla de HF, 1233xf, y 244bb. Aproximadamente 17 kg (37,4 libras) del material que contenían 3 por ciento de HF equilibrado con una mezcla de componentes orgánicos constituida por 44,4 por ciento en peso de HCFC-244bb y 55,6 por ciento en peso de HCFO-1233xf, se cargaron en

la columna de destilación. La mezcla era homogénea. La columna de destilación consistía en un rehervidor de 10 galones (37,9 litros), una columna Propack de 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro interior por 8 pies (2,44 m), y un condensador tubular. La columna contenía aproximadamente 30 platos teóricos. La columna de destilación estaba equipada con transmisores de temperatura, presión y presión diferencial. La destilación se llevó a cabo a una presión de 159-172 kPa manométricos (23-25 psig). El destilado se muestreó, se tituló respecto a determinación de la concentración de HF, y se analizó por GC a intervalos regulares.

El análisis demostró un azeótropo ternario de HF/HCFC-244bb/HCFO-1233xf. Se analizó la concentración de HF del azeótropo, que era 25-33 por ciento en peso de HF utilizando titulación con KOH 0,1 N. La concentración de materia orgánica basada en por ciento de área por GC era 17-21 por ciento de área por GC de HCFC-244bb y 79-83 por ciento de área por GC de HCFO-1233xf. A una presión de 159-172 kPa manométrica (23-25 psig) la temperatura de las cabezas de la columna era aproximadamente 23°C para esta composición.

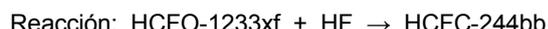
Ejemplo 4:

Este ejemplo demuestra también la eficacia de separación de la segunda operación de destilación de cuerdo con la presente invención.

La alimentación a la columna de destilación es una mezcla de HF, 1233xf, y 244bb. Para este ejemplo, se utilizó una columna de destilación de Monel que estaba constituida por un rehervidor de dos litros, una columna de relleno Helicoil de 1 pulgada (2,54 cm) de diámetro interior por 4 pies (1,22 m), y un condensador tubular. La columna estaba equipada con transmisores de temperatura, presión, y presión diferencial. Aproximadamente 1000 gramos de material que contenía aproximadamente 3,2 por ciento en peso de HF en equilibrio con una mezcla de materiales orgánicos constituida por aproximadamente 51 por ciento en peso de HCFC-244bb y 49 por ciento en peso de HCFO-1233xf se cargaron en el sistema de destilación. La mezcla era homogénea. La destilación se efectuó a una presión de 48-200 kPa manométricos (7-29 psig). El análisis de las muestras de destilado arrojó resultados consistentes a una presión superior a 124 kPa manométricos (18 psig). Se determinó por GC la composición orgánica, que era 21-23 por ciento de área por GC de HCFC-244bb y 79-77 por ciento de área por GC de HCFO-1233xf, y se encontró que la concentración de HF en el destilado era 25-29 por ciento en peso de HF utilizando titulación con NaOH 0,1 N. La disminución en la cantidad de HF en la muestra ocurría bruscamente, lo que indicaba un azeótropo ternario de HCFC-244bb/HCFC-1233xf/HF.

Ejemplo 5:

Este ejemplo muestra un balance calculado de materias para el proceso integrado de 3 pasos de recuperación de HF de acuerdo con una realización de la invención.



La base y las suposiciones para el cálculo son: 45 kg (100 libras) de efluente del reactor (es decir, la composición de alimentación a la primera columna de destilación (alimentación al Paso 1 de Recuperación de HF) es 29 kg (65 libras) de HF, 16 kg (35 libras) de componentes orgánicos (es decir, mezcla de 1233xf/224bb)); la ratio molar de HF a materia orgánica que se alimenta al reactor es 20:1; el tanto por ciento peso de HF en la capa orgánica después del paso 2 (separación de fases) del proceso de recuperación de HF es 2 por ciento; y el tanto por ciento en peso de componentes orgánicos en la capa de HF después del paso 2 (separación de fases) del proceso de recuperación de HF es 15%. La Tabla 3 muestra el balance de materias para la totalidad de los 3 pasos del proceso de recuperación de HF.

Tabla 3

Destilación		Separación de Fases		Destilación	
Paso 1	Paso 1	Paso 2	Paso 2	Paso 3	Paso 3
Destilado en kg (lbs) (lbs)	Colas en kg	Capa de HF en kg (lbs) (lbs)	Capa.org. en kg	Destilado en kg (lbs)	Colas en kg (lbs)
9 (15)	23 (50)	6,5 (14,34)	0,30 (0,66)	0,30 (0,66)	0
16 (35)	0	1,15 (2,53)	14,73 (32,47)	0,10 (1,55)	14,0 (30,92)
in kg (lbs)		%			
Recuperación de HF	29 (65)	100	Reciclo al reactor de segundo paso Adelante al paso de reacción siguiente		
Recuperación orgá-	14,0 (30,9)	88,4			

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para purificar un material de alimentación orgánico que comprende:
  - a. destilar un material de alimentación orgánico sin tratar que comprende fluoruro de hidrógeno, 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno para producir una primera corriente de destilado que comprende una composición semejante a azeótropo de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y fluoruro de hidrógeno, y una primera corriente de colas rica en fluoruro de hidrógeno; y
  - b. enfriar dicha primera corriente de destilado para producir una composición intermedia que comprende una capa orgánica rica en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y una capa ácida rica en fluoruro de hidrógeno, en donde dicho enfriamiento produce una primera corriente de destilado que tiene una temperatura de -30°C a +10°C.
2. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
  - c. destilar dicha capa orgánica para producir una segunda corriente de destilado que comprende una composición semejante a azeótropo de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y fluoruro de hidrógeno, y una segunda corriente de colas que comprende un material de alimentación orgánico purificado, comprendiendo el material de alimentación orgánico purificado no más de 1 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde dicha capa orgánica comprende menos de aproximadamente 5 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno.
4. El proceso de la reivindicación 2, en donde dicha segunda corriente de colas comprende al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de la masa combinada de dichos 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en dicho material de alimentación orgánico sin tratar.
5. El proceso de la reivindicación 1, en donde el material de alimentación orgánico sin tratar se produce por reacción de una primera corriente de alimentación que comprende 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno con una segunda corriente de alimentación que comprende fluoruro de hidrógeno, y opcionalmente con una o más corrientes de reciclo que comprenden fluoruro de hidrógeno, para producir una corriente de producto bruto que comprende 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, fluoruro de hidrógeno, y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno; y la primera corriente de destilado se enfría a una temperatura de -30°C a +10°C.
6. El proceso de la reivindicación 5, que comprende adicionalmente
  - d. destilar dicha capa orgánica para producir una segunda corriente de destilado que comprende una composición semejante a azeótropo de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano, 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, y fluoruro de hidrógeno, y una segunda corriente de colas que comprende una composición orgánica rica en 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y que comprende no más de 1 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno.
7. El proceso de la reivindicación 6, en donde dicha segunda corriente de colas comprende al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de la masa combinada de dichos 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano y 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en dicha corriente de producto bruto.
8. El proceso de la reivindicación 6, que comprende adicionalmente
  - someter a re-ebullición dicha primera corriente de colas para producir una primera corriente de reciclo que comprende al menos aproximadamente 95 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno, en donde dicha primera corriente de reciclo se combina con dicha segunda corriente de alimentación antes del paso (a) y/o se introduce en el paso (a) como dicha o dichas una o más corrientes de reciclo; combinar dicha capa ácida con dicha segunda corriente de alimentación antes del paso (a) y/o introducir dicha capa ácida en el paso (a) como dicha(s) una o más corrientes de reciclo, en donde dicha capa ácida comprende al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de fluoruro de hidrógeno; y combinar dicha segunda corriente de destilado con dicha segunda corriente de alimentación antes del paso (a) y/o introducir dicha capa ácida en el paso (a) como dichas una o más corrientes de reciclo.
9. El proceso de la reivindicación 6, que comprende adicionalmente:
  - someter a deshidrocloración al menos una porción de 2-cloro-1,1,1,2-tetrafluoropropano en dicha composición orgánica para producir un producto final que comprende 2,3,3,3-tetrafluoropropeno.

FIG 1

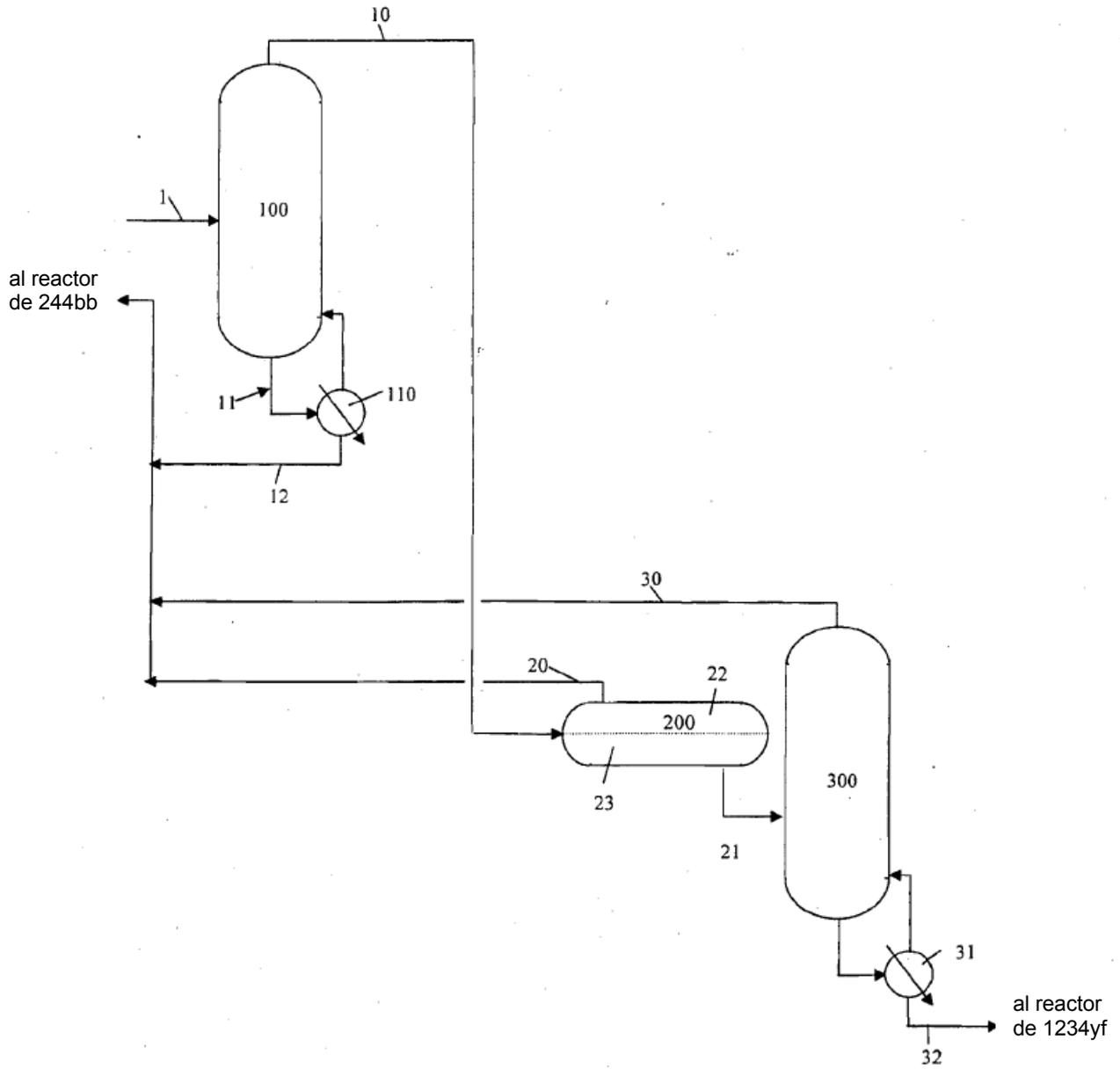


FIG 2

